

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-158368

(43)Date of publication of application : 14.07.1987

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01L 31/08

(21)Application number : 60-299466

(71)Applicant : RICOH CO LTD  
RICOH RES INST OF GEN  
ELECTRON

(22)Date of filing : 28.12.1985

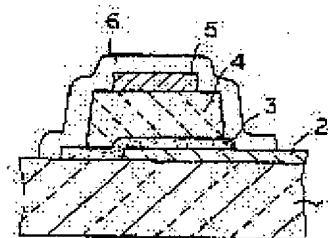
(72)Inventor : KUMANO KATSUFUMI  
YAMAMOTO KENJI  
KUMAGAI ATSUKO

## (54) PHOTODSENSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of a photosensor remarkably by coating a photoconductive layer with an amorphous silicon oxide film containing no hydrogen.

CONSTITUTION: ITO is deposited on a substrate 1 through a vacuum deposition method, and a lower electrode 2 consisting of a plurality of discrete electrodes is formed by using a photoetching technique. The whole is set to a deposition chamber for a plasma CVD device, H<sub>2</sub> diluted 10% SiH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gas are introduced into the deposition chamber at the rate of CO<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>=5/1, and an introducing gas is decomposed by glow discharge, thus depositing an amorphous silicon layer 3 on the substrate. Only H<sub>2</sub> diluted 10% SiH<sub>4</sub> gas is introduced, and a nondoped amorphous silicon layer 4 is deposited by glow discharge decomposition. Al is deposited through a vacuum deposition method, an upper electrode 5 is shaped, the whole is set into the deposition chamber for the plasma CVD device, SiH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gas are introduced at the flow ratios of SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/50 and N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1 into the deposition chamber, and an introducing gas is glow-discharged and decomposed, thus depositing an a-SiO film 6 containing no hydrogen.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-158368

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 31/04  
31/08

識別記号

庁内整理番号

B-6851-5F  
A-6851-5F

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光センサ

⑯ 特 願 昭60-299466

⑰ 出 願 昭60(1985)12月28日

⑱ 発 明 者 熊 野 勝 文 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3-1 リコー応  
用電子研究所株式会社内

⑲ 発 明 者 山 本 健 司 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3-1 リコー応  
用電子研究所株式会社内

⑳ 発 明 者 熊 谷 教 子 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3-1 リコー応  
用電子研究所株式会社内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉒ 出 願 人 リコー応用電子研究所 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3-1  
株式会社

㉓ 代 理 人 弁 理 士 星 野 恒 司 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 光センサ

2. 特許請求の範囲

(1) 光導電層を、水素を含まないアモルファスシリコンオキシサイド膜で被覆してなることを特徴とする光センサ。

(2) 前記水素を含まないアモルファスシリコンオキシサイド膜は、プラズマCVD法により、シランガスと二酸化炭素ガスと窒素ガスとの混合雰囲気中で形成されてなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光センサ。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、光導電層を、水素を含まないアモルファスシリコンオキシサイド膜で被覆してなる光センサに関するものである。

(従来技術)

近年、高信頼性パッシベーション技術として、プラズマCVD法によるプラズマシリコン窒化膜、プ

ラズマシリコン窒化膜の開発が進められている。プラズマCVD法による膜の形成は、エネルギーの高いプラズマ状態で、反応ガスの化学結合を低温で分解し、活性化された粒子間の反応等によって膜を生成させるものであるから、従来高温下でしか形成できなかったシリコン窒化膜、シリコン窒化膜が、低温で形成できるようになり、かつデバイス等のパッシベーション膜として優れた特性を有するため、その応用範囲が広がっている。

しかし、従来のプラズマCVD法によるシリコン窒化膜の形成では、窒素原子の補加ガスとして、例えば特開昭59-143372号公報によれば、 $\text{NH}_3$ ガスを用いることが記載されている。 $\text{NH}_3$ ガスはグロー放電中で分解させるとN-Hの発生率が高く、窒素原子単体にまで分解しにくい。N-H結合のまま、膜に添加されると考えられる。このため膜中には水素が含有されており、この水素含有量は、膜質、即ち①電気的安定性、②膜ストレス・クラッキング、③エッチング速度、の3つに密接な関係がある。特に、電気的安定性の点からみれば、

ば、水素含有量は少なければ少ない程好ましいが、その反面、シリコン窒化膜は、シリコン酸化膜、シリコン酸化窒素膜などに比べて膜自体が硬く、残留応力が大きいため、膜ストレス・クラッキング等が大きくなり、使用に耐えられないものになってしまうという欠点を有している。

また、従来のプラズマCVD法によって形成される酸化膜についても、膜中の含有水素の影響は酸化シリコン膜同様存在する。例えば、特開昭59-141278号公報に記載された方法で形成される酸化シリコン膜は、上述したシリコン窒化膜と同様に膜中に水素原子が含有されているため、電気的安定性、熱的安定性に問題があり、抵抗率も $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 前後に留まってしまう欠点を有しており、高い結晶性を得ることができない。

光導電材料を用いた光センサ等の電極として、ITOや $\text{SnO}_2$ などの金属酸化膜である透明電極を用いた場合、その上に積層されているアモルファスシリコンオキシド膜中に水素原子が含まれていると、その水素原子がITOや $\text{SnO}_2$ 中に拡散し、ITO

や $\text{SnO}_2$ 中の酸素原子を還元することになり、透明電極自体の劣化を引き起こす結果となる。

常圧CVD法、若しくは減圧CVD法によるシリコンオキシド膜、シリコンナイトライド膜の形成は、450～1000℃という高温で成膜されるため、光導電材料を用いた光センサなどの素子自体の構造に変化を与え、素子の劣化を引き起こすので問題が多く、使用できない。

#### (発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するもので、プラズマCVD法を用いて成膜した水素を含まないアモルファスシリコンオキシド膜をパッシベーション膜として使用した光センサを提供するものである。

#### (発明の構成)

本発明は、光導電層を、水素を含まないアモルファスシリコンオキシド膜で被覆することを特徴とするものである。

なお、ここで言う「水素を含まない」とは、実質的に他に影響を及ぼす程の量を含んでいないこ

とを意味し、存在の検出が困難な程の極微量の水素を含むことはある。

水素を含まないアモルファスシリコンオキシド膜(以下 $\alpha\text{-SiO}_2$ 膜と略称する)は、膜中の水素濃度が低いため、熱的に安定であり、また200℃前後という低温で成膜できるため、光導電材料の非晶質シリコン膜を用いた非晶質シリコン光センサ上に積層しても、光センサへのダメージが無いなど、非晶質シリコン光センサを被覆するパッシベーション膜として大きな利点を有している。このため、水素を含まない $\alpha\text{-SiO}_2$ 膜をパッシベーション膜として用いた非晶質シリコン光センサは、安定な状態に保たれる。

水素を含まない $\alpha\text{-SiO}_2$ 膜をITOや $\text{SnO}_2$ などの金属酸化膜である透明電極膜上に積層しても、金属酸化膜中の酸素原子を還元させる強い還元剤としての水素原子を含んでいないため、金属酸化膜を安定な状態に保つことが可能である。

水素を含まない $\alpha\text{-SiO}_2$ 膜をパッシベーション膜として用いた非晶質シリコン光センサについて、

耐熱、耐湿による信頼性を評価したところ、約1000時間後でも特性の劣化は見られなかった。

#### (実施例)

以下図面を参照して実施例を詳細に説明する。

第1図は、本発明の一実施例の断面図であり、第2図は、その平面図である。1は透明なガラス基板、2は透明導電膜ITO又は $\text{SnO}_2$ からなる下部電極で、複数に分離されたセンサ基板構造の個別電極となっている。この個別電極の形状は、例えばイメージセンサとしてファクシミリ等に用いるのであれば、8本/㎜又は16本/㎜程度にすればよい。3は酸素及び窒素を含有し、光学的バンドギャップが2.0 eV以上でかつ $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率と光導電性を有する非晶質シリコン層、4はこの上に積層したノンドープの非晶質シリコン層、5はAl又はCrからなる上部電極、6は、以上の構成からなる非晶質光センサの上を被覆したパッシベーション層としての $\alpha\text{-SiO}_2$ 膜である。

次に本実施例の具体的作製方法を述べる。まず、基板1を $\text{H}_2\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液で表面を清浄にし、

十分乾燥する。

次に、基板1上に、真空蒸着法によりITOを厚さ800Å堆積し、これをホトエッチング技術を用いて $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の複数の個別電極からなる下部電極2を形成する。なお、図示しないが、各個別電極から厚さ1500Åのリード引出部を形成した。

上記基板1に、センサ部に幅2mmの開口部を有するステンレスマスクを固定したものを、プラズマCVD装置の堆積室にセットし、堆積室を高真空( $2\times 10^{-6}\text{Torr}$ )にした後、基板温度を250℃に保持し、堆積室内に $\text{H}_2$ 希釈10% $\text{SiH}_4$ 及び $\text{CO}_2$ ガスを $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=5/1$ の割合で導入し、排気バルブを調整して1.0Torrに維持した。高周波電力を4V印加し、グロー放電により導入ガスを分解して基板上に非晶質シリコン層3を400Å堆積した。次いで、堆積室内の真空度、基板温度、高周波電力が同様の条件で、 $\text{H}_2$ 希釈10% $\text{SiH}_4$ ガスのみを導入し、グロー放電分解により非晶質シリコン層3上にノンドープ非晶質シリコン層4を1.5 $\mu\text{m}$ 堆積した。その後、 $\text{SiH}_4$ ガスを排気し、 $\text{H}_2$ ガスを導入し

よいし、また前堆積後にホトエッチング技術によって形成してもよい。

以上のように形成された本実施例について、上部電極5を接地し、下部電極2に-5Vの電圧を印加して暗電流を測定したところ $1\times 10^{-12}(\text{A}/\text{mm}^2)$ が得られ、550nm100mW照射時の光電流は $1.5\times 10^{-7}(\text{A}/\text{mm}^2)$ が得られ、その明暗比(S/N比)は $1.5\times 10^6$ の非常に高い値が得られた。水素を含まないa-SiO膜をパッシベーション膜として用いない場合(膜形成前のもの)に比べても、第1表に示すように、略一致する値となっている。

第1表

|            | 光電流<br>( $\text{A}/\text{mm}^2$ ) | 暗電流<br>( $\text{A}/\text{mm}^2$ ) | 明暗比              |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| a-SiO 膜形成前 | $1.7\times 10^{-7}$               | $1\times 10^{-12}$                | $1.7\times 10^6$ |
| a-SiO 膜形成後 | $1.5\times 10^{-7}$               | $1\times 10^{-12}$                | $1.5\times 10^6$ |

また、水素を含まないa-SiO膜をパッシベーション膜として形成した非晶質シリコン光センサの

て基板を冷却し、100℃以下になった時点で取り出した。

次に、150 $\mu\text{m}$ の幅で開口したA<sub>2</sub>電極用マスクを非晶質シリコンが形成された基板に固定し、真空蒸着法によりA<sub>2</sub>を5000Å堆積し、上部電極5を形成した。

次に、個別電極のリード引出部を除く全面に開口部を持つマスクを上記基板に固定し、これをプラズマCVD装置の堆積室にセットし、堆積室内を高真空( $2\times 10^{-6}\text{Torr}$ )にした後、基板温度を250℃に保持し、堆積室内に $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{N}_2$ ガスを $\text{SiH}_4/\text{CO}_2=1/50$ 、 $\text{N}_2/\text{CO}_2=1/1$ の流量比で導入し、バルブ調整にて1.0Torrを維持し、高周波電力を8V印加することにより導入ガスをグロー放電分解させて、水素を含まないa-SiO膜6を5000Å堆積した。 $\text{SiH}_4$ ガスを排気し、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{N}_2$ ガスのみを導入した状態で基板を冷却し、基板温度が100℃以下になった時点で取り出した。

なお、電極膜や非晶質シリコン層のパターン形成は、実施例のようにマスクを用いて形成しても

信頼性試験を行い、その結果を第2表に示す。

第2表

| 試験項目 | 試験環境       | 時間      | 値の条件 | 不良率  |
|------|------------|---------|------|------|
| 耐湿性  | 60℃, 80%RH | 1000h   | 保存   | 0/48 |
|      | 60℃, 90%RH | 1000h   | 通電   | 0/45 |
| 高温保存 | 70℃        | 1000h   | 保存   | 0/18 |
| 低温保存 | -30℃       | 1000h   | 保存   | 0/20 |
| 熱衝撃  | -30-70℃    | 30cycle | 保存   | 0/10 |

水素を含まないa-SiO膜の出発ガスとして用いたものは $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{N}_2$ の3種であるが、ここでa-SiO膜への酸素原子の添加方法として0<sub>2</sub>のように $\text{SiH}_4$ と直接反応するガスは用いず、本発明では、グロー放電分解によって酸素原子が発生する $\text{CO}_2$ ガスを用いている。 $\text{CO}_2$ ガスをグロー放電分解させる際、触媒的作用をするものとして $\text{CO}_2$ の臨起準位の値に略近い臨起準位を有する $\text{N}_2$ ガスを混合させることにより、 $\text{CO}_2$ の分解を促進し、酸素原子の分解効率を高め、膜中への酸素原子の添加

量を高めることができる。また、 $N_2$ ガスの混合により、形成された膜中の水素含有がなくなる。これは、 $CO_2$ の分解が促進されるために雰囲気中の酸素原子の占める割合が大きくなり、これが膜中の酸素原子の添加量増加につながると言える。

$N_2$ ガスは、結合エネルギーの大きい極めて安定性の高いガスとして知られており、 $SiH_4$ ガスに $N_2$ ガスを混合しただけではグロー放電し難い。また $CO_2/N_2$ ガス流量比を $3/1 \sim 1/2$ とした場合、高周波電力4～8Wでは、膜中にN原子が取り込まれないという結果が得られた。

以上のことより、 $N_2$ 分子が励起状態に達するに要するエネルギーのみを与えた場合、 $N_2$ 分子が分解することなく、 $CO_2$ 分子へのエネルギー変換を行なうため、 $CO_2$ 分子より励起酸素原子が発生し、この励起酸素原子が $SiH_4$ ガス分解により生じたSi原子と結合するという反応プロセスを考えることができる。

本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜の作製条件はおよそ次に示す通りである。

によると、水素を含まない $\alpha$ -SiO膜ではSi-H結合、Si-H<sub>2</sub>結合、(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>結合などSi原子とH原子との結合に関する吸収スペクトルが見られず、Si-O結合に関する吸収ピークが熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜と同様に存在している。このSi-O結合の吸収ピークよりO原子の定量を行なったところ、熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜と本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜とはともに65%前後であった。以上のことから、本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜中には、H原子の存在が無いに等しいと言える。

第4図は、水素を含まない $\alpha$ -SiO膜の絶縁破壊耐圧分布を示したものである。これによると、約300素子測定した結果、92%の素子が9 (KV/cm) という、熱酸化法による酸化シリコン膜と同様の結果を得た。

第5図は、水素を含まない $\alpha$ -SiO膜の電流・電圧特性を示したもので、これより求めた抵抗率は $3 \times 10^{14} (\Omega \cdot cm)$ という値を得た。この値は、熱酸化法による酸化シリコン膜と略同値である。

また、本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜の

$SiH_4/CO_2$ のガス流量比は $1/10 \sim 1/70$ の範囲、好ましくは $1/20 \sim 1/50$ の範囲、 $CO_2/N_2$ のガス流量比は $5/1 \sim 1/2$ の範囲、好ましくは $2/1 \sim 1/1$ の範囲で、3種のガスを混合する。高周波電力は50～1000mW/cm<sup>2</sup>の範囲、基板温度は100～250℃の範囲、また、反応容器内圧力は0.5～5 Torrの範囲、好ましくは0.75～2 Torrの範囲である。全流量は20～500sccmとする。

第3図は、水素を含まない $\alpha$ -SiO膜の熱分解マスペクトルによる水素放出量の測定結果を示したものである。また対比のために、熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜、 $SiH_4$ と $CO_2$ の2種の混合ガスにより形成された水素を含む $\alpha$ -SiO:H膜の熱分解マスペクトルによる水素放出量の測定結果も併せて示してある。これによると、本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜は、熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜と略同値を示し、水素を含む $\alpha$ -SiO:H膜に比較すると、 $10^4 \sim 10^5$ 分の1以下の値を示し、また、基板のみの値に略一致する。

また、赤外吸収スペクトル測定結果(図示せず)

屈折率は1.47～1.49と熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜の1.46に極めて近い値を有している。

本発明の非晶質シリコン光センサについて耐湿性、高温保存性、低温保存性、熱衝撃性等の信頼性評価を行なったところ、第2表に示したように、不良が全く無いという良好な結果を得た。従って、本発明による水素を含まない $\alpha$ -SiO膜は、成膜後の水素電流のない、高い絶縁性を有する高抵抗膜であり、光導電性材料を用いた素子のパッシベーション膜として適していると言える。

水素を含まない $\alpha$ -SiO膜を形成する材料ガスとして、水素化合物では $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、ハロゲン化合物では $SiF_4$ 、 $Si_2F_6$ 、 $SiCl_4$ などが用いられ、また水素化合物としてはSiD<sub>4</sub>などが用いられる。またグロー放電中で分解され、酸素原子を発生するガスとしては $CO_2$ の外、 $CO$ 、 $N_2O$ などが適当と思われる。

光を入射させる側の透光性を有する電極材料としては、ショットキー接触のもので例えば薄いPt、Au等の金属、又はPtSi、MoSi等のシリサイドを用いることができる。他方の電極としては、例えば

Ag, NiCr, Cr, Mo, V, Ag, Ti等の金属を用いることができる。

なお、第1図の構造を有する光センサに遮光マスクを設けることによって分解能を上げることができる。また実施例では、光導電性を有する非晶質シリコン層が1層のみの場合を説明したが、電子とホール両キャリアの注入を阻止するために非晶質シリコン層と上部電極との間に、さらに光導電性を有する非晶質シリコン層を設けてもよい。

実施例では、水素を含まないa-SiO膜をMIS型センサのパッシベーション膜として用いた例を示したが、その外、太陽電池、コプレー型センサなどの光導電素子、光電変換素子のパッシベーション膜としても好適である。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、抵抗率が $1 \sim 5 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{cm})$ と高い絶縁性を有し、絶縁破壊耐圧も $6 \sim 10 (\text{MV/cm})$ と絶縁体と同程度の値を有し、赤外吸収スペクトルによる酸素定量では65%で、熱酸化法による $\text{SiO}_2$ 膜と値が略一致す

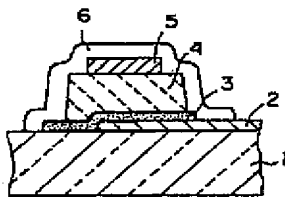
るなど、極めて優れた特性を持つ水素を含まないa-SiO膜をパッシベーション膜として使用することにより、光センサの信頼性を著しく高めることができるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

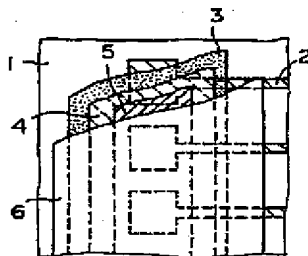
第1図は、本発明の一実施例の断面図、第2図は、同平面図、第3図は、本発明による水素を含まないa-SiO膜、熱酸化法による $\text{SiO}_2$ 膜、水素を含むa-SiO:H膜の熱分解マスマスペクトルによる水素放出量測定図、第4図は、本発明による水素を含まないa-SiO膜の絶縁破壊分布図、第5図は、本発明による水素を含まないa-SiO膜の電流・電圧特性図である。

- 1 … ガラス基板、 2 … 下部電極、
- 3 … 酸素を含み、光学的バンドギャップが $2.0 \text{ eV}$ 以上でかつ $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率と光導電性を有する非晶質シリコン層、
- 4 … ノンドープの非晶質シリコン層、
- 5 … 上部電極、 6 … 水素を含まないa-SiO膜。

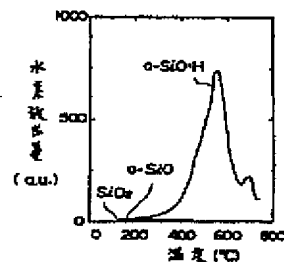
第 1 図



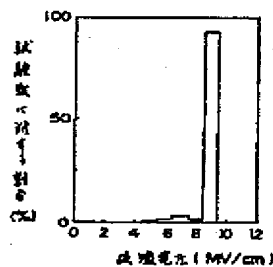
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

